


IDS # 7, 09/485,500

①  **Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 226 155**  
**A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 86117013.2

⑤① Int. Cl. 4: **D 06 P 3/36**  
**C 09 B 67/22, C 09 B 67/38**

⑳ Anmeldetag: 08.12.86

③① Priorität: 20.12.85 DE 3545459

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.06.87 Patentblatt 87/26

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder: **BAYERAG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

⑦② Erfinder: **Haebler, Wolfgang, Dr.**  
**Michaelshöhe 23**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

⑦③ Erfinder: **Geiger, Heinz, Dipl.-Ing.**  
**In der Taufe 6**  
**D-5060 Bergisch Gladbach(DE)**

⑦④ Erfinder: **Otten, Hans-Günter, Dr.**  
**Kurt-Schumacher-Strasse 91a**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

⑦⑤ Erfinder: **Brandt, Horst, Dr.**  
**Antoniusstrasse 4**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

⑤④ Verfahren zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasermaterialien.

⑤⑦ Marineblaue Polyesterfärbungen, die mittels Farbstoffgemischen auf der Basis von Azofarbstoffen aus 2,4-Dinitro-6-cyanoanilin und 3-Acylamino-dialkylaminoanilinen erzeugt werden, zeichnen sich durch eine sehr gute Waschechtheit bei Verwendung von peroxidhaltigen Haushaltswaschmitteln aus. Vorzugsweise enthalten die verwendeten Farbstoffpräparate eine schwach saure Puffereinstellung.

EP 0 226 155 A2

Croydon Printing Company Ltd.

17:28:49

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
K/AH

Verfahren zum Färben und Bedrucken von Polyester-  
fasermaterialien

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von waschechten marineblauen Färbungen auf ganz oder teilweise aus Polyester bestehenden Fasermaterialien nach einer thermischen Beanspruchung.

10 Es ist allgemein bekannt, daß Färbungen von Polyester-textilmaterialien infolge einer in der Praxis üblichen nachträglichen Wärmebehandlung (z.B. Thermofixieren bei 180°C) schlechte Naßechtheiten, insbesondere eine ungenügende Waschechtheit bei 60°C mit Haushaltswaschmitteln gemäß DIN 54 017, aufweisen.

15 Diese unerwünschte Erscheinung wird auf die Neigung praktisch aller im Handel befindlichen Dispersionsfarbstoffe zum Thermomigrieren zurückgeführt. Der sich durch die Hitzebehandlung auf der Faseroberfläche angesammelte Farbstoff wird bei der Wäsche abgelöst und färbt die in jenem Standardtest verwendeten Begleitgewebe mehr oder weniger stark an.

20 Besonders nachteilig macht sich dieser Effekt bei marineblauen Färbungen aus texturiertem Polyester- oder

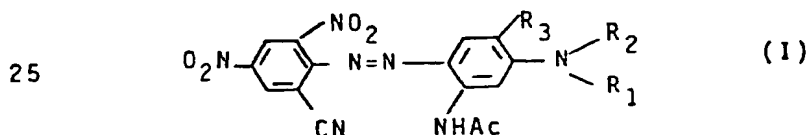
Le A 24 323 -Ausland

Polyester/Baumwollmaterialien für beispielsweise Sport-  
bekleidungsartikeln bemerkbar. Diese Artikel sind  
bekanntlich häufig zur Verzierung mit weißen Gewebeab-  
schnitten aus dem gleichen oder einem anderen (z.B. Poly-  
amid-) Fasermaterial abgesetzt, die dann bei der Wäsche  
5 angeschmutzt werden.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden, zur Vermeidung  
von Echtheitsverlusten durch Thermomigration die gefärbte Ware vor  
dem Thermofixieren mit ausgewählten Hilfsmitteln auf  
10 Basis von Polysiloxanen und zinnorganischen Verbindungen  
(z.B. CYCLANON<sup>®</sup> 5708 / 5709 der BASF) zu behandeln.

Abgesehen davon, daß dieses Verfahren nicht universell  
für alle handelsüblichen Farbstoffe sowie für den in  
der Praxis bedeutenden Polyester/Baumwoll-Artikel an-  
15 wendbar ist, belastet es durch seine relative aufwendige  
Applikation (die Behandlungsbäder müssen stets frisch  
angesetzt werden) und die nicht gerade preiswerten  
Chemikalien die Färbekosten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man diese  
20 Nachteile beseitigen und bei Anwendung peroxidhaltiger  
Waschmittel zu einwandfreien Waschergebnissen gelangen  
kann, wenn man die genannten Fasermaterialien mit marine-  
blauen Farbstoffgemischen färbt, die als Blaukomponente  
mindestens einen Farbstoff der Formel



enthalten, worin

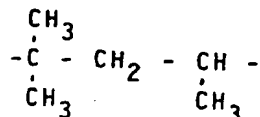
Le A 24 323

- Ac einen Acylrest,  
 R<sub>1</sub> einen Alkyl- oder Alkoxyalkylrest,  
 R<sub>2</sub> R<sub>1</sub> oder einen Aralkylrest und  
 R<sub>3</sub> R<sub>1</sub>, Wasserstoff, einen Alkoxyrest oder -  
 5 gemeinsam mit R<sub>2</sub> - eine Alkylengruppe bedeuten.

Geeignete Acylreste sind solche der Formel -COR, worin R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Cl substituiertes Phenyl oder Thienyl bedeutet.

- 10 Geeignete Alkyl- und Alkoxyreste sind solche mit 1 - 4 C-Atomen. Geeignete Aralkylreste sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenylreste, die im Phenylkern wie oben angegeben substituiert sein können.

- 15 Geeignete Alkylenreste, die R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam unter Ringschluß bilden können, sind solche mit 2 oder 3 Kettengliedern. Bevorzugt ist der Rest



- Bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formel I,  
 20 worin  
 Ac für Acetyl, Propionyl, n/i-Butyryl oder Benzoyl,  
 R<sub>1</sub> für Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Methoxy(Ethoxy)-ethyl,  
 R<sub>2</sub> für R<sub>1</sub>, Benzyl oder Phenylethyl und  
 25 R<sub>3</sub> für H oder Methoxy stehen.

Le A 24 323

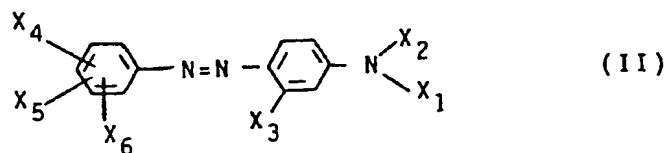
Die erfindungsgemäß in den Marineblaumischungen zu verwendenden Farbstoffe liefern auf Polyesterfasermaterialien nach einer thermischen Behandlung (z.B. 30 sec. 180°C) Waschechtheiten von mindestens 4 gemäß DIN 54 017.

- 5 Dieser Effekt war in keiner Weise vorhersehbar, da strukturell sehr ähnliche, handelsübliche Farbstoffe wie z.B. Farbstoffe der Formel I, worin die 2-Nitrogruppe in der Diazokomponente durch eine CN-Gruppe ersetzt ist, oder die hier ebenfalls nicht beanspruchten
- 10 Farbstoffe der Formel I, worin R<sub>1</sub> für Wasserstoff steht, deutlich schlechtere Waschechtheiten unter den oben erwähnten Bedingungen ergeben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Blaufarbstoffe sind an sich bekannt und beispielsweise in folgender Patentliteratur beschrieben: DE-A 19 23 592, DE-A 20 15 351, DE-A 16 44 141.

Die Herstellung der Marineblaumischung erfolgt in ebenfalls bekannter Weise durch "Abtrüben" dieser Blaufarbstoffe mit entsprechenden roten Dispersionsfarbstoffen.

Geeignete Rotkomponenten sind vor allem Azofarbstoffe der Formel



Le A 24 323

worin

- $X_1$  für einen Rest der Formel  $CH_2CH_2COOZ$  oder  $CH_2CH_2\overset{O}{\parallel}CZ$ ,  
 $X_2$  für  $X_1$ , Alkyl oder  $CH_2CH_2CN$ ,  
 $X_3$  für H oder Alkyl, vorzugsweise  $CH_3$ ,  
5  $X_4$  für  $NO_2$  oder  $COOZ$ ,  
 $X_5$  für H, Cl oder Br und  
 $X_6$  für  $X_5$  stehen,  
wobei  
Z Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl und insbesondere Alkyl  
10 bedeutet,

wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste die oben bezeichneten bevorzugten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind gelbstichige Rots der Formel II, worin  $X_1$  für  $CH_2CH_2COOZ$ ,  $X_6$  für H,  $X_4$  für  
15  $NO_2$  und Z für Alkyl stehen.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Marineblau-mischungen die Blaufarbstoffe der Formel I in Form solcher Präparationen eingesetzt, die ein nichtreduzierendes und nichtoxidierendes Puffersystem (z.B. Phosphatpuffer) enthalten, welches beim Einbringen der  
20 Präparation ins Färbebad einen schwach sauren pH-Bereich (z.B. pH 4,5 - 6,0) einstellt.

Als zu färbende Fasermaterialien kommen Polyester im weitesten Sinne des Wortes in Betracht, also auch z.B.  
25 Celluloseester. Bevorzugt sind aromatische Polyester vom Typ Polyethylenterephthalat und deren Mischungen mit Baumwolle.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

Le A 24 323

Beispiele:

Beispiel 1:

100 Teile Strickware aus texturiertem Polyester werden in einer Jet-Färbemaschine mit einer Färbeflotte behandelt, die aus

2,97 Teilen des Blaufarbstoffs A in formierter Form  
0,35 Teilen des Rotfarbstoffs A in formierter Form  
1 Teil Dispergiermittel  
2 Teilen Essigsäure und  
993 Teilen Wasser besteht.

Die Flotte wird schnell auf 80°C und von 80°C auf 130°C innerhalb 30 min. aufgeheizt. Bei 130°C wird 20 min. verweilt. Nach Abkühlen wie üblich gespült und alkalisch reduktiv bei 70°C 20 min. nachgereinigt.

- 5 Man erhielt eine egale tiefe Marineblaufärbung. Diese Färbung zeigt ausgezeichnete Reib- und NaBechtheiten, auch wenn die Färbung einer nachträglichen Thermofixierung bei 180°C 30 sec. unterworfen wird. Die Thermomigrierbarkeit wird an der nachthermofixierten Färbung durch eine Wäsche 60°C gegen Multifibre nach DIN 54017 geprüft.

Als Bewertungskriterium gilt das Anbluten von Polyamid nach Grauskala 1 - 5. Nach dieser Prüfmethode wird die obige Färbung mit 4 - 5 bewertet.

Le A 24 323

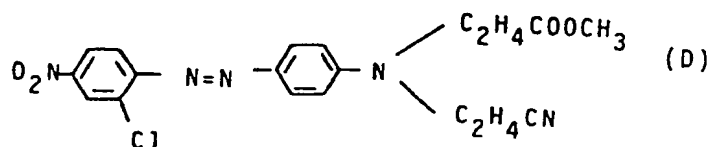
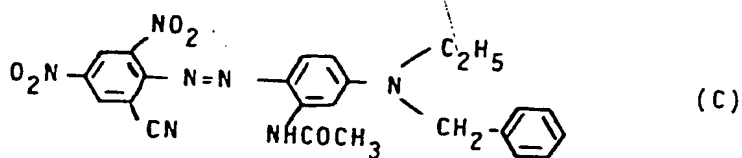
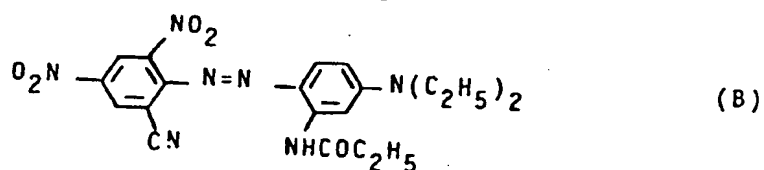
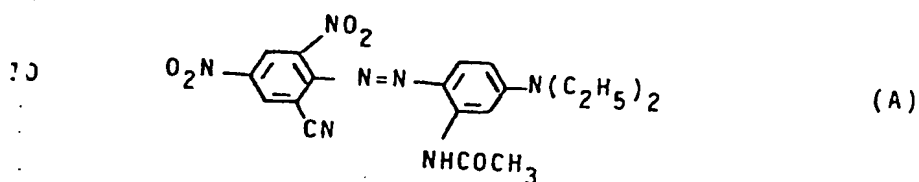
Beispiel 2

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man anstelle des Farbstoffs A den Farbstoff B verwendet.

Beispiel 3

- 5 Ähnliche Ergebnisse wie in Beispiel 1 werden erhalten, wenn man anstelle des Farbstoffs A den Farbstoff C verwendet.

Die in den vorangegangenen Beispielen genannten Farbstoffe besitzen folgende Formeln:



Le A 24 323

Beispiel 4

Eine handelsfähige Farbstoffpräparation wurde wie folgt hergestellt:

Eine Mischung aus

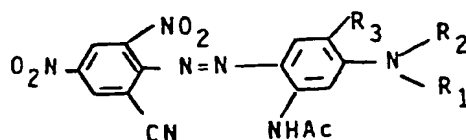
- 5 16 Teilen Farbstoff A ("Rohfarbe")
- 40.8 Teilen Dispergiermittel (Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäuren + Formaldehyd)
- 31.4 Teilen Dispergiermittel (Kondensationsprodukt Ditolyläther + Formaldehyd)
- 10 6.2 Teilen  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- 0.1 % Netz- und Entschäumungsmittel
- 0.5 % Entstaubungsmittel
- 5 Teile Wasser

15 wird in der Perlmühle gemahlen und anschließend sprühgetrocknet.

Le A 24 323

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Herstellung von waschechten marineblauen Färbungen auf ganz oder teilweise aus Polyester bestehenden Fasermaterialien nach einer thermischen Beanspruchung, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffgemische verwendet, die als Blaukomponente mindestens einen Farbstoff der Formel



enthalten, worin

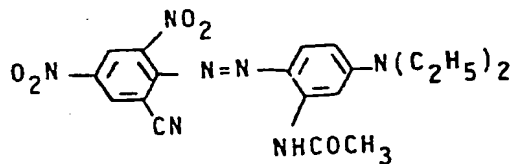
- Ac      einen Acylrest,  
 R<sub>1</sub>      einen Alkyl- oder Alkoxyalkylrest,  
 R<sub>2</sub>      R<sub>1</sub> oder einen Aralkylrest und  
 R<sub>3</sub>      R<sub>1</sub>, Wasserstoff, einen Alkoxyrest oder -  
 gemeinsam mit R<sub>2</sub> - eine Alkylengruppe bedeuten.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Blaukomponente einen Farbstoff der angegebenen Formel verwendet, worin

- Ac      für Acetyl, Propionyl, n/i-Butyryl oder Benzoyl,  
 R<sub>1</sub>      für Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Methoxy(Ethoxy)-  
 ethyl,  
 R<sub>2</sub>      für R<sub>1</sub>, Benzyl oder Phenylethyl und  
 R<sub>3</sub>      für H oder Methoxy stehen.

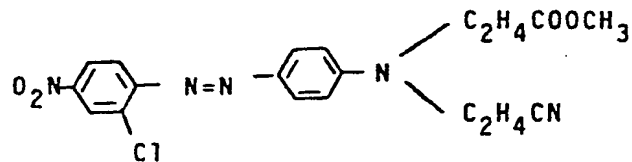
Le A 24 323

- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Blaukomponente einen Farbstoff der Formel



verwendet.

- 4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man neben dem Blaufarbstoff den roten Farbstoff der Formel



verwendet.

- 5.) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe in Form solcher Präparationen eingesetzt werden, die ein nichtreduzierendes bzw. nichtoxidierendes Puffersystem zur Erzeugung eines schwach sauren pH-Bereichs enthalten.

Le A 24 323